Aus dem Hygienischen Institut zu Rostock.

Über
synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ferdinand Guth

aus Heide in Holstein.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0109

Aus dem Hygienischen Institut zu Rostock.

Über
synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ferdinand Guth

aus Heide in Holstein.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1902.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Rostock.

Referent: *Prof. Dr. Michaelis.*

Durch die Untersuchungen von Chevreul ist die chemische Konstitution der Fette zuerst aufgeklärt worden. Dieser Forscher, welcher die Resultate seiner umfangreichen Arbeiten im Jahre 1823 in seinem Werke »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animal« veröffentlichte, erkannte die Fette als Glyceride der Fettsäuren, hauptsächlich der Stearin-, Palmitin- (von ihm Margarinsäure genannt) und Ölsäure. Zahlreiche Chemiker haben später Chevreuls Angaben bestätigt und erweitert und nachgewiesen, dafs auch die pflanzlichen Fette Gemische von Glycerinestern fester und flüssiger Fettsäuren sind.

Diese Glycerinester hat man allgemein als einfache Triglyceride angesehen, teils weil man glaubte, dafs es gelungen sei, durch Umkristallisieren natürlicher Fette aus verschiedenen Lösungsmitteln solche zu isolieren, teils weil Berthelot mit Erfolg die synthetische Darstellung derselben versucht hatte.

Ob auch primäre oder sekundäre Glycerinester (Mono- und Diglyceride) in natürlichen Fetten nachgewiesen wurden, habe ich nicht ermitteln können. Hansen[1]) gibt an, dafs man in einigen Pflanzenfetten bekanntlich auch Diglyceride gefunden habe, doch ist es mir nicht möglich gewesen, Litteraturangaben,

1) »Über das Vorkommen gemischter Fettsäure-Glyceride im tierischen Fette«. Archiv für Hygiene, Bd. 42 S 1 ff.

die diese Behauptung Hansens rechtfertigen, aufzufinden. Mit synthetisch dargestellten Mono- und Diglyceriden hat uns Berthelot bekannt gemacht.

An die Gegenwart gemischter Triglyceride in natürlichen Fetten hat man allgemein jedenfalls nicht geglaubt, wenn man auch die Möglichkeit deren Existenz zugeben mufste, nachdem 1889 Blyth und Robertson[1]) aus der Butter ein kristallinisches Triglycerid von der Formel:

$$C_3H_5 \begin{cases} C_4H_7O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \end{cases}$$

Oleopalmitobutyrat, abgeschieden hatten, in welchem drei verschiedene Fettsäuren mit dem Glycerin verbunden waren. Schon vor Blyth und Robertson hatte übrigens Bell[2]) ausgesprochen, dafs die Butter wahrscheinlich gemischte Ester des Glycerins enthalte.

1896 hat R. Heise[3]) behauptet, dafs das Mkanifett, das Samenfett des ostafrikanischen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni in der Hauptsache aus Oleodistearin bestehe. Die von Heise angegebenen Gründe für diese Behauptung sind von Lewkowitsch in Zweifel gezogen worden, jedoch haben Henriques und Kühne[4]) den Beweis erbracht, dafs das genannte Fett im wesentlichen in der That ein Oleodistearin ist.

Holde und Stange[5]) haben aus dem Olivenöl in ätherischer Lösung durch Abkühlen auf —45° einen gemischten Ester isoliert; die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen.

Schon vor der Veröffentlichung der letztgenannten Chemiker hatte W. Hansen auf Veranlassung von Prof. Pfeiffer im Hygienischen Institut zu Rostock Versuche angestellt, aus tierischen Fetten gemischte Glyceride zu isolieren, und es ist ihm

1) Chemiker-Zeitung 1884, 13, 128.

2) Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten III. Auflage, herausgegeben von Ferd. Ulzer, Berlin 1897, Springer.

3) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1896, 540.

4) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 32, Bd. 1, S. 387.

5) Chem. Centralblatt 1901, Bd. 2, S. 492.

auch gelungen, durch fortgesetztes Umkristallisieren von Hammel- und Rindertalg zweifellos solche zu erhalten. Nach den Mitteilungen Hansens[1]) enthält der Hammel- und Rindertalg: Distearopalmitin, Dipalmitostearin, Dipalmitoolein und Stearopalmitooleïn.

Künstlich sind gemischte Triglyceride der höheren Fettsäuren bisher nicht gewonnen worden; jedoch hat Fritsch[2]) im hiesigen chemischen Universitätsinstitut gemischte Triglyceride aromatischer Säuren dargestellt.

Jedenfalls müssen aber nach den Befunden von Blyth und Robertson, Heise, Henriques und Kühne, Holde und Stange und Hansen die bisherigen Angaben in den Lehr- und Handbüchern dahin korrigiert werden, dafs die tierischen und pflanzlichen Fette nicht nur Mischungen von Tristearin, Tripalmitin, Triolein u. s. w. sind, sondern, dafs in denselben auch gemischte Triglyceride vorkommen. Ja, vielleicht ist es notwendig in Zukunft zu erklären, dafs die Neutralfette überhaupt nur aus gemischten Triglyceriden oder aus Mischungen solcher bestehen.

Dafür spricht auch die Beobachtung von Heintz[3]), dafs es nicht möglich war, selbst durch 32maliges Umkristallisieren von Hammeltalg reines Tristearin aus demselben zu isolieren.

Auch Hansen gelang es nicht, aus Hammel- und Rindertalg reines Tristearin und Tripalmitin durch einfaches Umkristallisieren aus Äther und Alkohol zu erhalten. Erst bei Anwendung eines höher siedenden Lösungsmittels (Amylalkohol) wurden Tristearin und Tripalmitin erhalten, so dafs die Vermutung nahe liegt, dafs diese Körper erst durch Umlagerung der gemischten Triglyceride in einfache Triglyceride der in Frage kommenden Fettsäuren entstanden sind.

Die weiter von Hansen ausgesprochene Vermutung, dafs diese Umlagerung die Ursache des sog. doppelten Schmelzpunktes

1) a. a. O.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 24. Jahrg., Bd. 1, S. 726.

3) Journ. für praktische Chemie, Bd. 57, S. 335.

bei Tristearin und Tripalmitin sei, mufs ich allerdings jetzt schon als irrtümlich bezeichnen, da sich herausgestellt hat, dafs dieser doppelte Schmelzpunkt unter Umständen allen synthetisch dargestellten gemischten und einfachen Triglyceriden der Stearin- und Palmitinsäure eigentümlich ist, also nicht auf Umlagerung allein beruhen kann. Ich werde für diese Erscheinung später eine einfache Erklärung zu geben in der Lage sein.

Gerade diese Vermutung aber hatte Prof. Pfeiffer seiner Zeit veranlafst, die Untersuchungen Hansens anzuregen. Nachdem sich nun im Verlauf derselben ergeben hatte, dafs die aus natürlichen Fetten isolierten einfachen und gemischten Glyceride nur einen Schmelzpunkt besafsen, erwuchs das Bedürfnis, dieses Ergebnis mit Hilfe synthetisch dargestellter Glyceride zu kontrollieren. Ich habe mich dieser Aufgabe unterzogen und versucht, gemischte Glyceride der Fettsäuren darzustellen, was mir, wie die folgenden Mitteilungen darthun werden, auch teilweise gelungen ist. Teils für die Synthese derselben, teils mit Rücksicht auf die Frage nach der Natur des doppelten Schmelzpunktes war es aber auch erforderlich, die von Berthelot zum Teil schon untersuchten Mono- und Diglyceride, sowie die einfachen Triglyceride darzustellen. Aufserdem habe ich sodann noch einige gemischte Glyceride von Fettsäuren und Benzoësäure dargestellt.

Experimenteller Teil.

Die einfachen Glycerinester einbasischer organischer Säuren sind zuerst von Berthelot[1]) durch Erhitzen von Glycerin und Fettsäuren im Einschmelzrohr synthetisch dargestellt worden.

Auf diese Weise erhielt er die Mono-, Di- und Triglyceride der Stearin-, Margarin-[2]), Palmitin-, Arachin-, Oleïn-, Sebacin-, Valerian-, Butter-, Essig- und Benzoësäure.

---

1) Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse. Paris, 1860.

2) Nach den Untersuchungen von Heintz (Ber. 1852, 518) ist die im Hammelfett aufgefundene, als Margarinsäure bezeichnete Substanz ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure. Berthelot hat eine aus Menschenfett dargestellte Margarinsäure benutzt.

Die Methoden, die Berthelot im einzelnen anwandte, werde ich später bei den Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der verschiedenen Glyceride noch kurz angeben.

Die Berthelotschen Versuche sind später von Hundeshagen, Chittenden und Smith, Scheij u. a. wiederholt worden.

Zur Gewinnung sog. aromatischer Fette ist Fritsch[1]) von dem Benzodichlorhydrin ausgegangen, auf welches er Natriumsalze aromatischer Säuren einwirken liefs.

Ich habe die Darstellung einfacher und gemischter Triglyceride auf verschiedenem Wege versucht, durch Erhitzen von Mono- oder Diglyceriden mit Fettsäuren und durch Einwirkung von Natriumsalzen auf Tribromhydrin, auf Acetodichlorhydrin und auf Benzodichlorhydrin. Von der Stearin-, Palmitin-, Oleïn- und Buttersäure wurden, wie schon einleitend bemerkt, auch die Mono- und Diglyceride dargestellt, und zwar gewann ich sie durch Einwirkung der Natriumsalze der betreffenden Säuren auf α-Monochlorhydrin resp. auf α-Dichlorhydrin oder β-Dibromhydrin. Vorausgesetzt, dafs keine Umlagerung beim Erhitzen stattfindet, ist man nach dieser Darstellungsweise auch über die Konstitution des Körpers, ob es sich um eine α- oder β-Verbindung handelt, orientiert. Auf die Darstellung der β-Monoglyceride wurde verzichtet, da es nicht mit Sicherheit erwiesen zu sein scheint, ob das aus Glycerin und Chlorwasserstoff darstellbare, im luftverdünnten Raum unter 18 mm bei 146° siedende Produkt wirklich eine Verbindung von der Formel des β-Monochlorhydrins repräsentiert.

Um die Körper auf ihre Reinheit zu prüfen, bestimmte ich die Verseifungszahlen. Etwa ein Gramm Substanz wurde je nach der Verseifbarkeit mit 50 ccm einer 3—5 proz. alkoholischen Kalilauge auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, die überschüssige Kalilauge mit $^1/_2$ Normalsalzsäure zurücktitriert und aus den erhaltenen Zahlen berechnet, wie viele mg Kaliumhydroxyd zur Verseifung von einem Gramm Substanz erforderlich sind. Von jeder Verbindung wurde diese Zahl verschiedene Male bestimmt und dann das Mittel genommen. Die durch einen Überschufs

1) a. a. O.

von Mineralsäure abgeschiedene freie Fettsäure wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert. Durch diese Prüfungsmethode erhält man in diesem Falle mindestens ebenso genaue Resultate als durch die Elementaranalyse, welche bei dem hohen Molekulargewicht der in Betracht kommenden Verbindungen geringe Verunreinigungen schwer erkennen läfst. Nur in den Fällen, wo die durch Verseifung abgeschiedene Säure flüssig war und bei den gemischten Glyceriden, wo mehrere Säuren nebeneinander vorhanden sind, wurden auch Elementaranalysen gemacht.

Aufserdem wurden die Refraktometerzahlen der Körper bestimmt, um zu sehen, ob dieselben eine gewisse Gesetzmäfsigkeit erkennen liefsen.

Die genaueren Angaben über die vorgenommenen Versuche seien im folgenden aufgeführt.

Die Glyceride der Stearinsäure.[1])

α-Monostearin.[2])

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

1) Die Stearinsäure stellte ich aus Hammeltalg dar; durch zehn bis fünfzehnmaliges Umkrystallieren aus Äther erhielt ich ein unreines, in Blättchen kristallisierendes Tristearin vom Schmelzpunkt 59°. Dieses wurde durch Kalilauge verseift, die freie Fettsäure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und aus Alkohol umkristallisiert bis zum konstanten Schmelzpunkt. Schneller noch kommt man zum Ziel durch einmalige Destillation im luftverdünnten Raum. Die erhaltene Stearinsäure hatte den Schmelzpunkt 69,2°. Verseifungszahl gefunden: 198, berechnet: 197; Refraktometerzahl 11,3 bei 75°.

2) Berthelot (Bd. II, S. 65) erhielt das Monostearin durch Erhitzen gleicher Teile Stearinsäure und Glycerin auf 200° während 36 Stunden im Einschmelzrohr. Die überschüssige Säure wurde durch Erhitzen mit Äther und gelöschtem Kalk entfernt. Der Körper krystallisierte in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 61°.

Hundeshagen (Journ. f. pr. Chemie (2) B. 28, S. 225) gewann Monostearin, indem er 1 Teil Stearinsäure mit 2 bis $2^1/_2$ Teilen wasserfreiem Glycerin 40 bis 46 Stunden auf 200 bis 220° erhitzte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol und Äther umkristallisiert. Die Verbindung bildete kleine Nadeln, die bei 61 bis 62° schmolzen.

Aquivalente Mengen von α-Monochlorhydrin[1]) und feinpulverisiertem Natriumstearat[2]) wurden innig gemischt und im Paraffinbade bei einer Temperatur von etwa 110° vier Stunden unter häufigem Umschütteln im Rundkolben erhitzt; letzterer wurde mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein Chlorcalciumrohr eingesetzt war, verschlossen. Die Masse verflüssigte sich bald und das ausgeschiedene Chlornatrium sammelte sich am Boden des Gefäfses. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Chlornatriums mit Äther auf dem Wasserbade erhitzt unter Anwendung von Tierkohle, die Lösung des Monostearins abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Trockenschranke bei 80—90° filtriert. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich den Körper in grofsen atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 73°.

Verseifungszahl gefunden: 155, berechnet: 156.

Refraktometerzahl 28,8 bei 75°.

Das α-Monostearin war, wie auch die folgenden Stearine, von reinweifser Farbe, geruch- und geschmacklos, in alkoholischer Lösung von neutraler Reaktion, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Ligroïn; in siedendem Zustande nahmen diese Lösungsmittel reichliche Mengen auf. Genauere Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse wurden nicht vorgenommen.

1) Zur Darstellung bediente ich mich der von Hanriot angegebenen Methode (Journ. f. pr. Chemie (2) Bd. 18, S. 207): Wasserfreies Glycerin wurde bei einer Temperatur von 100° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, im Autoclaven erhitzt und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Der Siedepunkt lag unter 15 mm bei 136 bis 138°. 0,2042 Substanz lieferten 0,2621 AgCl, entsprechend 31,63 % Cl, berechnet: 31,82 % Cl.

2) Die Natriumsalze der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure wurden dargestellt, indem ich in die Lösung der Säuren in Alkohol frisch bereitetes Natriumalkoholat in berechneter Menge eintrug und auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzte. Das stearin- und palmitinsaure Natrium wurde durch kräftiges Auspressen von der Hauptmenge des Alkohols befreit, dann wurden die Seifen, welche die letzten Reste Wasser hartnäckig zurückhalten, zunächst im Trockenschrank und schliefslich im Fraktionierkolben unter vermindertem Druck bei 110 bis 120° getrocknet. Aus der Lösung des ölsauren Salzes wurde der Alkohol durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt.

Durch wässerige Kalilauge wurde das Monostearin, wie auch die übrigen von mir dargestellten Glycerinester, nur sehr schwer angegriffen, durch alkoholische dagegen wurden sie alle leicht verseift. Bei der Destillation des Monostearins unter 12 mm trat bei etwa 260° eine starke Gas- und Dampfentwicklung ein. Das Destillationsprodukt bildete eine weiche, zum Teil wasserhelle Masse, aus der sich allerdings durch Kristallisation kleine Mengen Monostearin wiedergewinnen liefsen. Auch Di- und Tristearin, sowie die Palmitine und Öleïne waren nicht ohne Zersetzung destillierbar.[1]) Vielleicht ist es möglich, diese Körper im Vakuum der Baboschen Wasserquecksilberluftpumpe unzersetzt zu destillieren, eine solche stand jedoch nicht zur Verfügung.

α-Distearin.[2])

$$\begin{array}{l} CH_2OCO\,C_{17}H_{35} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OCO\,C_{17}H_{35}. \end{array}$$

1) Nach Berthelot (Bd. II, S. 66, 69, 75, 80, 82) sind Mono- und Tristearin, Monopalmitin, Mono- und Trioleïn im Vakuum in kleinen Mengen und mit grofser Vorsicht unzersetzt destillierbar. Genauere Angaben über Druck und Temperatur sind nicht gemacht. Ebenso sollen auch natürliches Tristearin und Trioleïn im Vakuum ohne Zersetzung destillieren.

2) Berthelot (Bd. II, S. 67) gewann das Distearin:

a) Durch Erhitzen von einem Teil Monostearin mit 3 Teilen Stearinsäure auf 260° während 3 Stunden.

b) Durch Erhitzen von natürlichem Stearin mit einem Überschufs von Glycerin auf 200° während 22 Stunden.

c) Durch Erhitzen gleicher Teile Glycerin und Stearinsäure auf 160° während 114 Stunden.

d) Durch Erhitzen gleicher Teile Glycerin und Stearinsäure auf 275° während 7 Stunden. Der Körper kristallisierte in Blättchen oder Nädelchen vom Sch.-P. 58°.

Hundeshagen (Journ. f. pr. Chemie (2) Bd. 28, S. 227) erhielt Distearin durch Erhitzen äquivalenter Mengen Monostearin und Stearinsäure in einer Retorte auf 180 bis 200°, bis 1 Molekül Wasser übergegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde mit der 50 bis 60fachen Menge Alkohol erhitzt, abgepreſst, in Ligroïn gelöst, mit Kaliumhydroxyd geschüttelt und umkristallisiert. Es wurden Nadelbüschel erhalten vom Sch.-P. 76,5°. In der Mutterlauge fand sich ein Körper, dessen Sch.-P. bedeutend tiefer lag und der nach der Ansicht von Hundeshagen vielleicht mit der von Berthelot gefundenen Verbindung identisch ist.

Zur Darstellung wurde α-Dichlorhydrin[1]) mit etwas mehr als zwei Molekülen Natriumstearat sechs bis acht Stunden im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde in derselben Weise wie Monostearin, durch Behandlung mit Tierkohle in ätherischer Lösung, Abdestillieren des Äthers, Filtration und Umkristallisieren gereinigt. Aus Ligroïn kristallisierte das α-Distearin in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 72,5.

Verseifungszahl gefunden: 180, berechnet: 179.

Refraktometerzahl 25,3 bei 75°.

β-Distearin.

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Der Körper wurde aus β-Dibromhydrin[2]) und stearinsaurem Natrium nach demselben Verfahren wie die α-Verbindung gewonnen. Durch Umkristallisieren aus Ligroïn erhielt ich prismatische Tafeln vom Schmelzpunkt 74,5.

Verseifungszahl gefunden: 181, berechnet: 179.

Refraktometerzahl 25 bei 75°.

Tristearin.[3])

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OCOC_{17}H_{35}. \end{array}$$

1) Dichlorhydrin wurde käuflich bezogen. Der Siedepunkt lag bei 176°. 0,1873 Substanz ergaben: 0,4162 AgCl, entspr. 54,78% Cl, berechnet: 54,69% Cl.

2) β-Dibromhydrin wurde aus Allylalkohol und Brom gewonnen (Beilstein III. Aufl., Bd. I, S. 245). Der Siedepunkt lag bei 106° unter 13 mm, bei gewöhnlichem Druck destillierte es bei 213 bis 214° unter schwacher Braunfärbung. 0,1705 Substanz ergaben 0,2939 AgBr, entspr. 73,43% Br., berechnet: 73,27% Br.

3) Berthelot (Bd. II, S. 68) erhielt das Tristearin durch dreistündiges Erhitzen von einem Teil Monostearin mit 15 bis 20 Teilen Stearinsäure auf 270°. Der Schmelzpunkt lag bei 71°.

Scheij (Chem. Centralbl. 1899, Bd. II, S. 20) stellte den Körper dar durch Erhitzen von Glycerin und überschüssiger Stearinsäure im Fraktionier

Diese Verbindung wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt.

I. Ein Molekül Tribromhydrin[1]) wurde mit mehr als drei Molekülen stearinsaurem Natrium etwa zehn Stunden auf 170 bis 180° C. erhitzt und das gebildete Tristearin in bekannter Weise gereinigt.

II. Gleiche Gewichtsteile α-Distearin und Stearinsäure wurden unter stark vermindertem Druck im Fraktionierkolben auf 200—220° erhitzt, durch die Kapillare liefs ich einen ziemlich kräftigen, durch Schwefelsäure getrockneten Luftstrom streichen, um das gebildete Wasser möglichst schnell zu entfernen. Als sich an den Wandungen der Vorlage kein Wasser mehr kondensierte, setzte ich das Erhitzen etwa noch eine Stunde fort und unterbrach dann die Operation. Zur Entfernung der freien Stearinsäure kann man das Produkt mit Kalkhydrat und Äther behandeln; mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol, welcher die Stearinsäure ungleich viel leichter löst als das Tristearin, führt ebenfalls zum Ziel. Die stark braun gefärbte Masse wurde durch Kochen mit Tierkohle in ätherischer Lösung entfärbt.

Die erhaltenen Körper zeigten übereinstimmende Eigenschaften. Aus Äther kristallisierten beide in prismatischen Säulchen.

Der Schmelzpunkt lag bei 71—71,5°.

Verseifungszahl gefunden: I. 190, II. 188, berechnet: 189.

Refraktometerzahl: I. 23, II. 24 bei 75°.

kolben unter vermindertem Druck. Er erhielt einen Körper vom Schmelzpunkt 71,6°.

Heintz gewann Tristearin nach der von Berthelot angegebenen Methode. Es zeigte die Schmelzpunkte 55° und 71,6°. Von Heintz wurde festgestellt, dafs durch Umkristallisieren von tierischem Fett chemisch reines Tristearin nicht zu erhalten ist, dasselbe sagt auch Berthelot.

Bouis und Pimentel geben an, aus dem Samenfett von Brindonia indica ein Tristearin erhalten zu haben, welches vorübergehend bei 55°, dauernd bei 71,5° schmolz.

1) Tribromhydrin wurde käuflich bezogen. Der Siedepunkt lag bei 219 bis 220°. 0,2074 Substanz ergaben: 0,4145 AgBr entspr. 85,19% Br, berechnet: 85,37% Br.

Die Glyceride der Palmitinsäure.[1])

Die Palmitine wurden aus palmitinsaurem Natrium und den betreffenden Halogenhydrinen in ganz derselben Weise wie die Stearine dargestellt. Sie zeigten in alkoholischer Lösung neutrale Reaktionen, waren von rein weifser Farbe, geruch- und geschmacklos.

α-Monopalmitin.[2])

$CH_2\,OCO\,C_{15}H_{31}$

$CH\,OH$

$CH_2OH.$

Aus Methylalkohol kristallisierte der Körper in grofsen atlasglänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 65°.

Verseifungszahl gefunden: 170, berechnet 170.

Refraktometerzahl 25,3 bei 75°.

α-Dipalmitin.[3])

$CH_2\,OCO\,C_{15}H_{31}$

$CH\,OH$

$CH_2\,OCO\,C_{15}H_{31}.$

1) Die Palmitinsäure wurde käuflich bezogen und hatte nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 62°.

Verseifungszahl, gefunden 219 entspr. der Theorie, Refraktometerzahl 10,3 bei 75°.

2) Berthelot (Bd. II, S. 75) gewann Monopalmitin durch 24stündiges Erhitzen eines Gemisches von Glycerin und Palmitinsäure auf 200°. Es krystallisierte in mikroskopischen Prismen oder Nadeln, die bei 58° schmolzen.

Chittenden und Smith (Beilstein III. Aufl., Bd. I, S. 444) erhitzten Palmitinsäure und entwässertes Glycerin 18 Stunden auf 180 bis 200°. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit Äther behandelt, letzterer verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Zuerst kristallisierte Tripalmitin, zuletzt Monopalmitin, letzteres in Tafeln vom Schmelzpunkt 63°.

3) Berthelot (Bd. II, S. 76) stellte Dipalmitin dar durch 114stündiges Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Palmitinsäure. Es kristallisierte in mikroskopischen Blättchen und Nadeln. Schmelzpunkt 59°.

Chittenden und Smith (a. a. O.) erhielten den Körper ebenfalls durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin. Er kristallisierte in langen Nadeln, die bei 61° schmolzen.

Die Verbindung kristallisierte aus Ligroïn in büschelig vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 69°.

Verseifungszahl gefunden: 199, berechnet 197.

Refraktometerzahl 23,8 bei 75°.

β-Dipalmitin.

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH_2\,OH. \end{array}$$

Aus Ligroïn erhielt ich die Verbindung kristallinisch in glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 67°.

Verseifungszahl gefunden: 198, berechnet 197.

Refraktometerzahl 21,8 bei 75°.

Tripalmitin.[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31}. \end{array}$$

Tripalmitin wurde wie Tristearin nach zwei Methoden dargestellt, aus Tribromhydrin und Natriumpalmitat und aus Dipalmitin und Palmitinsäure. Die erhaltenen Verbindungen zeigten durchaus übereinstimmende Eigenschaften. Aus Äther kristallisierten beide in Nadeln vom Schmelzpunkt 65,5°.

Verseifungszahl gefunden: 207 und 208, berechnet: 209.

Refraktometerzahl: 23 bei 75°.

1) Berthelot (Bd. II, S. 86) erhielt Tripalmitin durch achtstündiges Erhitzen von Monopalmitin mit der 8 bis 10fachen Menge Palmitinsäure auf 250°. Der Schmelzpunkt lag bei 61°.

Chittenden und Smith (a. a. O.) erhielten ein Tripalmitin, welches undeutliche Krystalle bildete und bei 62° schmolz.

Das von Scheij (a. a. O.) dargestellte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 65,1°.

Das von Masqueline (Journ. f. pr. Chemie (2), Bd. 65, S. 291) aus den Früchten von Stillingia sebifera gewonnene Tripalmitin schmolz vorübergehend bei 50,5°, dauernd bei 66,5°, nach öfterem Schmelzen und Erstarrenlassen bereits bei 49°.

Die Glyceride der Ölsäure.[1])

α-Monooleïn.[2])

$CH_2\,OCO\,C_{17}\,H_{33}$

$CH\,OH$

$CH_2\,OH.$

Zur Darstellung wurde ein Molekül α-Monochlorhydrin mit mehr als einem Molekül Natriummoleat in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr vier Stunden auf etwa 140° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Äther und Tierkohle behandelt, die ätherische Lösung abfiltriert, der Äther bis auf eine kleine Menge im Kohlensäurestrom verjagt und die zurückbleibende Lösung in Eiswasser abgekühlt, um noch vorhandenes Natriumoleat, welches in heifsem Äther in geringer Menge löslich ist, abzuscheiden. Nach dem Filtrieren wurde die zurückbleibende ätherische Oleïnlösung zunächst im Kohlensäurestrom erwärmt und die letzten Spuren des Äthers schliefslich durch Erwärmen im luftverdünnten Raum entfernt.

Ich erhielt ein gelbliches, im Geruch und Geschmack schwach an Ölsäure erinnerndes Öl, dessen alkoholische Lösung neutral reagierte, und welches gegen 0° zu einer weifsen Masse erstarrte. Nach mehrtägigem Stehen erstarrte das Monooleïn, welches in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäfs aufbewahrt war, schon bei Zimmertemperatur zu einer weichen, durchscheinenden Masse mit eingelagerten, weifsen Körnern. Nach einmaligem Schmelzen bildete es wieder ein klares, gegen 0° festwerdendes Öl, welches

1) Die angewandte Ölsäure hatte einen Siedepunkt von 231 bis 232° unter 14 mm, Refraktometerzahl 44,2 bei 40°.

2) Berthelot (Bd. II, S. 79) gewann Monooleïn durch Erhitzen von Ölsäure mit Glycerin im Überschufs während 114 Stunden auf 200° in einem mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Rohr. Das Glycerin wurde durch Waschen mit Wasser, die Ölsäure durch Äther und Kalkhydrat beseitigt, das Produkt durch Tierkohle entfärbt, filtriert und der Äther im Kohlensäurestrom verdampft. Das Monooleïn bildete ein gelbliches, geruchloses und fast geschmackloses Öl, welches zwischen 15 und 20° zu einer weichen mit kristallinischen Körnern gemischten Masse erstarrte. Bei raschem Abkühlen auf 0° wurde es fest und schmolz dann schon unter 10°, nach längerem Stehen bei dieser Temperatur kristallisierte es wieder und gewann seinen normalen Schmelzpunkt zurück.

nach einigen Tagen wiederum erstarrte. Beim Erhitzen im luftverdünnten Raum trat Zersetzung ein. Das Thermometer stieg über 300° bei 15 mm Luftdruck, und es destillierte ein gelbliches Öl von stechendem Geruch und stark saurer Reaktion.

Verseifungszahl gefunden: 159, berechnet: 157.

Jodzahl gefunden: 70,1, berechnet 70,8.

Refraktometerzahl 60,1 bei 40°.

α-Dioleïn.[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{17}\,H_{33} \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OCO\,C_{17}\,H_{33}. \end{array}$$

Ein Molekül α-Dichlorhydrin wurde mit etwas mehr als zwei Molekülen Natriumoleat sechs bis acht Stunden in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt und das Produkt wie Monooleïn gereinigt. Das erhaltene Öl war in seinen physikalischen Eigenschaften von der Monoverbindung kaum zu unterscheiden. Es erstarrte ebenfalls gegen 0° zu einer weifsen Masse, nach einigen Tagen verwandelte es sich wie das Monooleïn schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer durchscheinenden, mit weifsen Körnern vermischten Substanz, welche nach dem Schmelzen und Abkühlen nun erst wieder bei 0° fest wurde.

Verseifungszahl gefunden: 183, berechnet: 180.

Jodzahl gefunden: 80,4, berechnet: 81,3.

Refraktometerzahl 58,8 bei 40°.

β-Dioleïn.

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{17}\,H_{33} \\ | \\ CH\,OCO\,C_{17}\,H_{33} \\ | \\ CH\,OH. \end{array}$$

1) Dioleïn wurde von Berthelot (Bd. II, S. 81) dargestellt.
a) Durch Erhitzen von Monooleïn mit der 5 bis 6fachen Menge seines Gewichtes Ölsäure auf 250° während einiger Stunden.
b) Durch Erhitzen von natürlichem Oleïn mit Glycerin auf 200° während 22 Stunden. Der Körper war flüssig, von neutraler Reaktion und begann zwischen 10 und 15° zu kristallisieren.

Die Verbindung wurde aus β-Dibromhydrin und ölsaurem Natrium wie das α-Dioleïn gewonnen, bildete ein in Farbe, Geruch und Geschmack demselben vollkommen ähnliches Öl, welches gegen 0° ebenfalls fest wurde, bei gewöhnlicher Temperatur blieb es jedoch flüssig, auch nach wochenlangem Stehen.

Verseifungszahl gefunden: 182, berechnet: 180.

Jodzahl gefunden: 80,5, berechnet 81,3.

Refraktometerzahl 56,3 bei 40°.

Trioleïn.[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{17}H_{33} \\ CH\,OCO\,C_{17}H_{33} \\ CH_2\,OCO\,C_{17}H_{33}. \end{array}$$

Zur Darstellung wurde Tribromhydrin mit Natriumoleat im Überschufs etwa 10 Stunden in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf 180° erhitzt und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise gereinigt. Ich erhielt ein nahezu farb- und geschmackloses Öl, welches bei — 4° bis — 5° erstarrte. Nach einigen Wochen erstarrte das Trioleïn schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer undurchsichtigen Masse, zeigte nach dem Verflüssigen wieder den ersten Erstarrungspunkt, um dann später wieder bei gewöhnlicher Temperatur fest zu werden.

Verseifungszahl gefunden: 189, berechnet: 190.

Jodzahl gefunden: 85,1, berechnet: 85,5.

Refraktometerzahl 56,5 bei 40°.

Im luftverdünnten Raum erhitzt, destillierte unter einem Druck von 18 mm bei 235—240° ein Öl, welches schwach sauer reagierte. Die Verseifungszahl betrug 194, die Jodzahl 84,3, als Refraktometerzahl wurde 43,7 bei 40° ermittelt. Der Körper war also nicht ganz ohne Zersetzung übergegangen.

1) Berthelot (Bd. II, S. 81) erhielt Trioleïn nach folgendem Verfahren: Gleiche Gewichtsmengen Glycerin und Ölsäure wurden zunächst auf 200° erhitzt, das Reaktionsprodukt wiederum mit der 15 bis 20fachen Menge Ölsäure gemischt und vier Stunden auf 240° erhitzt. Nach der Behandlung mit Tierkohle und Kalkhydrat wurde Trioleïn durch Alkohol aus der ätherischen Lösung gefällt. Es war neutral und blieb flüssig bis 10° und darunter.

Die Glyceride der Buttersäure.

Mono- und Dibutyrin wurden aus buttersaurem Natrium und den betreffenden Halogenhydrinen nach denselben Verfahren wie die Stearine gewonnen; die Reaktion geht jedoch schneller vor sich, man braucht nicht so lange zu erhitzen. Zur Entfernung des abgeschiedenen Chlornatriums wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und der Äther abdestilliert. Tributyrin erhielt ich aus Dibutyrin und Buttersäure.

Die Butyrine waren sämtlich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, sie bildeten ölige, vollkommen farblose Flüssigkeiten von schwach buttersäureartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Mit Wasser bildeten sie eine nur kurze Zeit haltbare Emulsion und waren darin nicht merklich löslich, mit Alkohol und Äther liefsen sie sich in jedem Verhältnis mischen. Frisch destilliert reagierten die Butyrine neutral, nach dem Stehen an der Luft nahmen sie bald saure Reaktion und eine gelbliche Färbung an.

Mono- und Dibutyrin wurden von Acetylchlorid bei kräftigem Schütteln schon in der Kälte angegriffen.

Beim Abkühlen auf — 20° wurden die Butyrine schon bedeutend dickflüssiger, nach kurzem Stehen in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure bildeten sie eine unbewegliche aber klare Masse.

α-Monobutyrin.[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_3\,H_7 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH. \end{array}$$

1) Berthelot (Bd. II, S. 90) erhielt Monobutyrin durch dreistündiges Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin im Überschusse auf 200°. Das Gemisch wurde mit Pottasche und wenig Kaliumhydroxyd entsäuert, mit Äther aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt, filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert (nähere Angaben fehlen auch hier). Monobutyrin bildete eine neutrale ölige Flüssigkeit von aromatischem und bitterem Geschmack. Auf — 40° abgekühlt, blieb das Öl fast ebenso beweglich als bei gewöhnlicher Temperatur. Von den übrigen Butyrinen unterschied sich die Monoverbindung durch ihr Verhalten beim Mischen mit Wasser. 8 Volumen

Elementaranalyse.

0,1840 Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd . . . . . 0,3488 CO_2
0,1458 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 51,70%	51,85%
H 8,80 »	8,64 »
O 39,50 »	39,51 »
100,00%	**100,00%**

Verseifungszahl gefunden: 343, berechnet: 346.
Refraktometerzahl 26 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 269—271°.
Siedepunkt unter 16 mm 160—163°.

α-Dibutyrin.[1])

$CH_2\,OCO\,C_3H_7$
|
$CH\,OH$
|
$CH_2\,OCO\,C_3H_7$.

Elementaranalyse.

Aus 0,2045 Substanz wurden bei der Verbrennung erhalten
0,4253 CO_2
0,1619 H_2O

Monobutyrin bildeten mit 1, 2 und 3 Volumen Wasser eine klare Mischung; nach Zusatz von 5 und mehr Volumen eine längere Zeit haltbare Emulsion.

1) Dibutyrin wurde von Berthelot (Bd. II, S. 92) auf verschiedene Weise dargestellt.

a) Durch Erhitzen von Glycerin und Buttersäure auf 275° während 15 Stunden.

b) Durch Erhitzen von 1 Teil Glycerin mit 4 Teilen Buttersäure auf 260° während 3 Stunden.

Das Dibutyrin bildete eine neutrale ölige Flüssigkeit, mischbar mit Alkohol und Äther; bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke verflüchtigte es sich gegen 320° ohne merkliche Zersetzung, wenn die Destillation nicht bis zum Ende fortgesetzt wurde. Auf — 40° abgekühlt, blieb es flüssig, aber die Beweglichkeit nahm ab. Mit einem gleichen Volumen Wasser bildete es eine klare Mischung, durch weiteren Zusatz wurde Dibutyrin gefällt.

Gefunden:	Berechnet:
C 56,72 %	56,90 %
H 8,80 »	8,62 »
O 34,48 »	34,48 »
100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 485, berechnet 483.
Refraktometerzahl 14 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 279—282°.
Siedepunkt unter 19 mm 173—176°.

β-Dibutyrin.

$CH_2\,OCO\,C_3H_7$

$CH\,OCO\,C_3H_7$

$CH_2\,OH.$

Elementaranalyse.

0,1525 Substanz lieferten bei der Verbrennung
0,3171 CO_2
0,1200 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 56,71 %	56,90 %
H 8,74 »	8,62 »
O 34,55 »	34,48 »
100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 480, berechnet: 483.
Refraktometerzahl 18 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 273—275°.
Siedepunkt unter 19 mm 166—168°.

Tributyrin.[1])

$CH_2\,OCO\,C_3H_7$

$CH\,OCO\,C_3H_7$

$CH_2\,OCO\,C_3H_7.$

1) Von Berthelot (Bd. II, S. 94) wurde Tributyrin durch vierstündiges Erhitzen von Dibutyrin mit der 10 bis 15fachen Menge seines Gewichtes an Buttersäure auf 240° gewonnen. Es war wie die Monoverbindung unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillierbar.

Lebedeff (Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. VI S. 150) stellte Tributyrin dar durch 60stündiges Kochen von 1 Mol. Glycerin mit 3 Mol. Buttersäure und fand den Siedepunkt zu 285° (unkorr.)

α-Dibutyrin wurde etwa 20 Stunden mit einem Überschufs von Buttersäure am Rückflufskühler im Sieden erhalten und die Mischung fraktioniert.

Elementaranalyse.

0,1632 Substanz ergaben bei der Verbrennung
0,3554 CO_2
0,1291 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 59,39 %	59,60 %
H 8,79 »	8,61 »
O 31,82 »	31,79 »
100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 548, berechnet: 550.
Refraktometerzahl 12 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 287—288°.
Siedepunkt unter 24 mm 182—184°.

Die Glyceride der Isobuttersäure.

Diese Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt worden. Ich gewann sie aus den Halogenhydrinen und isobuttersaurem Natrium resp. aus Isodibutyrin und Isobuttersäure in gleicher Weise wie die Butyrine.

Die Glycerinester der Isobuttersäure waren fast geruchlos und unterschieden sich von den entsprechenden Butyrinen durch tieferliegende Siedepunkte und andere Refraktometerzahlen, sonst zeigten sie in jeder Beziehung dieselben Eigenschaften.

α-Monoisobutyrin.

$CH_2 OCO CH (CH_3)_2$
|
$CH OH$
|
$CH_2 OH$.

Verseifungszahl gefunden: 348, berechnet: 346.
Refraktometerzahl 21,2 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 264—266°.
Siedepunkt unter 19 mm 158—161°.

α-Diisobutyrin.

$CH_2\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$
$CH\,OH$
$CH_2\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$.

Verseifungszahl gefunden: 486, berechnet: 483.
Refraktometerzahl 10,3 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 272—275°.
Siedepunkt unter 22 mm 164—167°.

β-Diisobutyrin.

$CH_2\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$
$CH\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$
$CH_2\,OH$.

Verseifungszahl gefunden: 486, berechnet: 483.
Refraktometerzahl 11,5 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 269—272°.
Siedepunkt unter 20 mm 159—162°.

Triisobutyrin.

$CH_2\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$
$CH\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$
$CH_2\,OCO\,CH\,(CH_3)_2$.

Verseifungszahl gefunden: 554, berechnet: 556.
Refraktometerzahl 10,2 bei 40°.
Siedepunkt unter gew. Druck 282—284°.
Siedepunkt unter 24 mm 173—176°.

Gemischte Glyceride der Stearin- und Palmitinsäure.

Gemischte Glyceride der Stearin- und Palmitinsäure stellte sich dar durch Erhitzen von Mono- resp. Diglycerid und Fettsäure im Fraktionierkolben unter vermindertem Druck nach dem beim Tristearin angegebenen Verfahren. Die Körper wurden aus Äther umkristallisiert.

α-Stearodipalmitin[1]).

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{17}\,H_{35} \\ | \\ CH\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31}. \end{array}$$

Die aus α-Monostearin und Palmitinsäure dargestellte Verbindung kristallisierte in langgestreckten rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 60°.

Elementaranalyse.

0,1668 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4677 CO_2
0,1810 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	76,49%	76,26%
H	12,05 »	12,23 »
O	11,46 »	11,51 »
	100,00%.	**100,00%.**

Verseifungszahl gefunden: 199, berechnet: 201.
Refraktometerzahl 27 bei 75°.

β-Stearodipalmitin.

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31} \\ | \\ CH\,OCO\,C_{17}\,H_{35} \\ | \\ CH_2\,OCO\,C_{15}\,H_{31}. \end{array}$$

Diese, der vorhergehenden isomere Verbindung, aus α-Dipalmitin und Stearinsäure gewonnen, kristallisierte in Blättchen und schmolz ebenfalls bei 60°.

Verseifungszahl gefunden: 200, berechnet: 201.
Refraktometerzahl 24 bei 75°.

α-Palmitodistearin[2]).

Der aus α-Monopalmitin und Stearinsäure dargestellte Körper kristallisierte in engverwachsenen Blättchen und schmolz bei 63°.

1) Das von Hansen (a. a. O.) aus Hammeltalg durch Kristallisation isolierte Dipalmitostearin kristallisierte in seidenglänzenden Schüppchen und schmolz bei 55°.

2) Hansen isolierte aus tierischem Fett ein Distearopalmitin, welches in glänzenden Blättchen kristallisierte und bei 62,5° schmolz.

Elementaranalyse.

0,1640 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4594 CO_2
0,1824 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 76,40%	76,57%
H 12,31 »	12,29 »
O 11,29 »	11,14 »
100,00%.	**100,00%.**

Verseifungszahl gefunden: 196, berechnet 195.

Refraktometerzahl 22,5 bei 75°.

Einige Versuche, ein Oleodipalmitin und Oleostearopalmitin zu gewinnen, waren nicht von Erfolg begleitet, die bei der Darstellung teilweise verharzten Produkte liefsen sich nicht in reinem Zustande abscheiden[1]).

Gemischte Glyceride einiger Fettsäuren und der Benzoësäure.

Einige gemischte Triglyceride von Fettsäuren und Benzoësäure wurden dargestellt durch Erhitzen von β-Acetodichlorhydrin[2]) resp. β-Benzodichlorhydrin mit Natriumsalzen auf etwa 150° während sechs bis acht Stunden. Durch Lösen in Äther und Filtration wurde das Reaktionsprodukt vom Chlornatrium befreit. Die Körper waren in alkoholischer Lösung sämtlich von neutraler Reaktion und unlöslich in Wasser.

β-Benzodichlorhydrin[3]).

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH\,OCO\,C_6H_5 \\ CH_2Cl. \end{array}$$

1) Hansen hat aus tierischem Fett Dipalmitooleïn vom Schmelzpunkt 48° und Stearopalmitooleïn vom Schmelzpunkt 42° durch Kristallisation abgeschieden.

2) Acetodichlorhydrin wurde aus α-Dichlorhydrin und Acetylchlorid gewonnen. Der Siedepunkt lag bei 194° bis 195°, unter 13 mm bei 86°. 0,2154 Substanz lieferten, 0,3588 Ag Cl entspr. 41,04% Cl, berechnet: 41,18% Cl.

3) Benzodichlorhydrin ist zuerst von Truchot (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 138, S. 297) dargestellt aus Epichlorhydrin und Benzoylchlorid. Fritsch (Ber. d. deutschen chem. Ges. Jahrg. 24, Bd. I, S. 726) erhielt Benzodichlorhydrin durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein Gemisch von Glycerin und Benzoësäure. Unter 150 mm hatte es einen Siedepunkt von 230° bis 235°.

Zur Darstellung erhitzte ich äquivalente Mengen α-Dichlorhydrin und Benzoylchlorid, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander einwirkten, einige Stunden auf dem siedenden Wasserbad und darauf noch kurze Zeit mit freier Flamme. Durch Destillation im luftverdünnten Raum erhielt ich ein unter 19 mm bei 171°—173° siedendes farbloses Öl von neutraler Reaktion und schwachem Geruch nach Benzoësäure; unter gewöhnlichem Druck destillierte es bei etwa 296° unter schwacher Zersetzung. Beim Abkühlen in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure erstarrte das Öl zu einer weifsen Masse.

Elementaranalyse.

0,2005 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3773 CO_2
0,0796 H_2O.

0,2132 Substanz lieferten 0,2609 Ag Cl.

Gefunden:		Berechnet:
C	51,32 %	51,50 %
H	4,41 »	4,29 »
O	13,77 »	13,74 »
Cl	30,50 »	30,47 »
	100,00 %.	**100,00 %.**

β-Acetodibutyrin.

$$\begin{array}{l} CH_2\,OCO\,C_3H_7 \\ | \\ CH\,OCO\,CH_3 \\ | \\ CH_2\,OCO\,C_3H_7. \end{array}$$

Diese Verbindung wurde sowohl aus Acetodichlorhydrin und buttersaurem Natrium als auch aus α-Dibutyrin und Acetylchlorid dargestellt. Ich erhielt ein farbloses Öl von schwach esterartigem Geruch und aromatisch bitterem Geschmack, welches sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischte. In Äther und fester Kohlensäure abgekühlt, bildete es eine unbewegliche klare Masse.

Elementaranalyse.

0,1542 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3211 CO_2
0,1139 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	56,79 %	56,93 %
H	8,21 »	8,03 »
O	35,00 »	35,04 »
	100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 610, berechnet: 613.

Refraktometerzahl 5,3 bei 40°.

Siedepunkt unter gew. Druck 289° — 291°.

Siedepunkt unter 16 mm 173° — 175°.

β-Acetodibenzoïn

$CH_2OCOC_6H_5$

$CHOCOCH_3$

$CH_2OCOC_6H_5$

wurde aus Acetodichlorhydrin und Natriumbenzoat gewonnen und bildete ein nahezu unbewegliches farbloses Öl vom Geruch und Geschmack der Benzoësäure, mischbar mit Alkohol und Äther. Beim Abkühlen in Äther und fester Kohlensäure wurde der Körper fest und kristallinisch.

Elementaranalyse.

0,1602 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3912 CO_2
0,0788 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	66,60 %	66,67 %
H	5,49 »	5,26 »
O	27,91 »	28,07 »
	100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 488, berechnet: 490.

Die Refraktometerzahl lag aufserhalb der Grenze des Apparates.

Siedepunkt unter 22 mm 248° — 251°.

β-Benzodibutyrin.

$CH_2OCOC_3H_7$

$CHOCOCC_6H_5$

$CH_2OCOC_3H_7$.

Durch Einwirkung von Natriumbenzoat auf Benzodichlorhydrin erhielt ich ein farbloses, dickes Öl von stark bitterem Geschmack mit Alkohol und Äther mischbar. In Äther und fester Kohlensäure abgekühlt, wurde es unbeweglich und undurchsichtig.

Elementaranalyse.

0,1602 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3912 CO_2
0,0788 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:
C	66,60 %	66,67 %
H	5,49 »	5,26 »
O	27,91 »	28.07 »
	100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 503, berechnet: 500.

Die Refraktometerzahl lag auch hier aufserhalb der Grenze des Instruments.

Siedepunkt unter 18 mm 230° — 233°.

β-Benzodistearin.

$$\begin{array}{l} CH_2OCO\,C_{17}H_{35} \\ | \\ CH\,OCO\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2OCO\,C_{17}H_{35}. \end{array}$$

Durch Erhitzen von Benzodichlorhydrin mit stearinsaurem Natrium und Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Äther erhielt ich undeutliche Kristalle, die sich in Alkohol und Äther aufserordentlich leicht lösten und bei 64° schmolzen.

Elementaranalyse.

0,2104 Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5834 CO_2
0,2124 H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	75,61 %	75,82 %
H	11,20 »	10,99 »
O	13,19 »	13,19 »
	100,00 %.	**100,00 %.**

Verseifungszahl gefunden: 232, berechnet 231.

Refraktometerzahl 62 bei 75°.

Die von mir und die entsprechend von anderen Chemikern synthetisch dargestellten, sowie die aus natürlichen Fetten isolierten Glyceride habe ich in nachstehender Übersichtstabelle noch einmal zusammengestellt.

Name	Schmelzpunkte der von mir synthetisch dargestellten Glyceride	Schmelzpunkte der von anderen Chemikern synthetisch dargestellten Glyceride	Schmelzpunkte der aus natürlichem Fett isolierten Glyceride	Destillierbarkeit im Vakuum	Refraktometerzahl bei 75°
α-Monostearin	73°	Monostearin Berthelot: 61° Hundeshagen: 61–62°	—	Berthelot: unzersetzt destillierbar	28,8
α-Distearin	72,5°	Distearin	—	—	25,3
β-Distearin	74,5°	Berthelot: 58° Hundeshagen: 76,5°	—	—	25
Tristearin	71—71,5°	Berthelot: 71° Scheij: 71,6° Heintz: 71,6°	Bouis u. Pimentel: 71,5° Hansen: 66,8°	Berthelot: unzersetzt destillierbar	23 und 24
α-Monopalmitin	65°	Monopalmitin Berthelot: 58° Chitt. u. Smith: 63°	—	Berthelot: unzersetzt destillierbar	25,3
α-Dipalmitin	69°	Dipalmitin	—	—	23,8
β-Dipalmitin	67°	Berthelot: 59° Chittenden u. Smith: 61°	—	—	21,8
Tripalmitin	65,5°	Berthelot: 61° Chitt. u. Smith: 62° Scheij: 65,1°	Masqueline: 66,5° Hansen: 52°	—	23
α-Stearodipalmitin	60°	–	Dipalmitostearin	—	27
β-Stearodipalmitin	60°		Hansen: 55°	—	24
α-Palmitodistearin	63°		Distearopalmitin Hansen: 62,5°	–	22,5
β-Benzodistearin	64°	–	–	—	62

Name	Siedepunkte der von mir synthetisch dargestellten Glyceride		Siedepunkte der von anderen Chemikern synthetisch dargestellten Glyceride		Refraktometerzahl	
	unter gewöhnlichem Druck	im luftverdünnten Raum	unter gewöhnlichem Druck	im luftverdünnten Raum		
α-Monobutyrin	269—271°	160—163° unter 16 mm	Monobutyrin nach Berthelot; nicht unzersetzt destillierb.	Monobutyrin Berthelot: destilliert unzersetzt	26	bei 40°
α-Dibutyrin	279—282°	173—176° unter 19 mm	Dibutyrin nach Berthelot: bei 320° z. T. unzersetzt destillierbar	Dibutyrin Berthelot: destilliert unzersetzt	14	
β-Dibutyrin	273—275°	166—168° unter 19 mm			18	
Tributyrin	287—288°	182—184° unter 24 mm	Nach Berthelot: nicht unzersetzt destillierb. nach Lebedeff: 285°	Berthelot: destilliert unzersetzt	12	
α-Monoisobutyrin	264—266°	158—161° unter 19 mm	—	—	21,2	
α-Diisobutyrin	272—275°	164—167° unter 22 mm	—		10,3	
β-Diisobutyrin	269—272°	159—162° unter 20 mm	—	—	11,5	
Triisobutyrin	282—284°	173—176° unter 24 mm	—	—	12,2	
β-Acetodibutyrin	289—291°	173—175° unter 16 mm	—	—	5,3	
β-Acetodibenzoin	—	248—251° unter 22 mm	—	—	—	
β-Benzodibutyrin	—	230—232° unter 18 mm	—	—	—	

Name	Erstarrungstemperatur von mir gefunden	Erstarrungstemperatur nach Berthelot	Destillierbarkeit im Vakuum nach Berthelot	Refraktometerzahl
α-Monoolein	gegen 0° nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur	Monoolein 10—15°	unzersetzt destillierbar	60,1
α-Diolein	gegen 0° nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur	Diolein 15—20°	—	58,8
β-Diolein	gegen 0°		—	56,3
Triolein	— 4° bis — 5° nach einigen Wochen bei gewöhnlicher Temperatur	bleibt flüssig bis 10° und darunter	unzersetzt destillierbar	56,5
				bei 40°

Wie aus vorstehender Übersichtstabelle zu entnehmen ist, liegen die Schmelzpunkte der von mir dargestellten Glyceride, mit Ausnahme von Stearodipalmitin, sämtlich höher als die der Stammsäuren, und kann ich also den von Berthelot[1]) aufgestellten Satz, dafs die Schmelzpunkte der neutralen Fette immer niedriger liegen als die der Stammsubstanzen nach meinen Untersuchungen nicht bestätigen.[2])

Ebenso liegen die Schmelzpunkte der von mir gewonnenen Verbindungen fast alle höher als der entsprechenden von anderen Chemikern dargestellten.

Nach verschiedenen Angaben werden die Schmelzpunkte der höheren Glyceride durch wiederholtes Schmelzen und Erstarrenlassen stark herabgedrückt[3]) und

1) Berthelot (Bd. II, S. 59): Le point de fusion des corps gras neutres est toujours moins élevé que celui des acides dont ils dérivent.

2) Auch die von Scheij, Hundeshagen und Chittenden und Smith gefundenen Schmelzpunkte bestätigen diese Behauptung Berthelots nicht.

3) Berthelot (Bd. II S. 72) gibt an, dafs der Schmelzpunkt des Monomargarins nach wiederholtem Schmelzen des Körpers um 6° sinkt. Heise resp. Henriques u. Kühne konstatierten, dafs der Schmelzpunkt des

durch diesen Umstand liefsen sich die zum Teil sehr bedeutenden Differenzen vielleicht erklären; ich habe jene Beobachtung jedoch nicht machen können, die Körper zeigten auch nach öfterem Schmelzen, wenn lange genug abgekühlt, stets denselben Schmelzpunkt.

Eine besondere Gesetzmäfsigkeit liefsen die Schmelzpunkte der Mono-, Di- und Triglyceride unter sich wie auch die Refraktometerzahlen nicht erkennen.

Die Butyrine waren im Gegensatz zu anderen Angaben unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar, die Glyceride der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure konnten auch unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destilliert werden.

Der Erscheinung des sog. doppelten Schmelzpunktes der Triglyceride seien hier anschliefsend noch einige besondere Zeilen gewidmet.

Bei seinen Versuchen, aus tierischem Fett reines Stearin zu isolieren, beobachtete Heintz eine Erscheinung, die, wie er selbst angibt, bis dahin nicht bekannt war; er schreibt folgendermafsen [1]):

»Wenn man es (Stearin) in ein Kapillarrohr einschliefst, so wird es schon bei 51° bis 52° C. vollkommen durchsichtig, trübt sich aber wieder bei Steigung der Temperatur und wird endlich nochmals durchsichtig. Ich glaubte damals, das erste Durchsichtigwerden sei mit keinem wahren Schmelzen verbunden, weil, wenn man ein dünnes Blättchen des Stearins in Wasser taucht, dessen Temperatur einige und 50° C. beträgt, zwar ein Durchsichtigwerden beobachtet wird, aber die Masse nicht in einen Tropfen zusammenfliefst. Später hat Patrick Duffy diese Erscheinung ebenfalls beobachtet und zugleich behauptet, dafs bei

Oleodistearins um etwa 6° differierte, je nachdem der Körper in kristallinischem Zustande oder schon einmal geschmolzen der Schmelzpunktprobe unterworfen wurde.

Krafft (Organ. Chemie III. Aufl. S. 216) sagt: Durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen wird der Schmelzpunkt (der höheren Glyceride) stark herabgedrückt und ist daher schwer bestimmbar.

1) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 66 S. 49.

der Temperatur von einigen 50 Graden doch eine wahre Schmelzung des Stearins stattfinde. Ich habe mich neuerdings davon überzeugt, dafs dieses in der That richtig ist, und dafs ein Stearinblättchen, wenn es nur hinreichend dünn ist, wirklich in Wasser von 52° C. flüssig wird.

P. Duffy erklärt diese Erscheinung für die Folge der Bildung verschiedener isomerer Modifikationen des Stearins. Allein da man bis dahin noch nicht chemisch reines Stearin dargestellt hatte, so konnte sie auch eben durch die Gemischtheit veranlafst sein, und es entsteht daher zunächst die Frage, ob auch chemisch reines Stearin diese Erscheinung zeigt. Da man aus tierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann, so benutzte ich die Methode von Berthelot, es aus der reinen Stearinsäure und Glycerin wieder zusammenzusetzen. Ich erhielt in der That ein Stearin, das bei seiner Verseifung in Glycerin und vollkommen reine Stearinsäure zerfiel, und es gelang mir nun nachzuweisen, dafs auch dieses chemisch reine Stearin zwei Schmelzpunkte besitzt, wovon der eine bei 55° C., der andere bei 71,6° C. liegt. Es ist daher auch die Ansicht von P. Duffy als richtig zu betrachten, dafs nämlich das Stearin durch eine bestimmte Temperatur in eine andere isomere Modifikation übergehe, die sich durch einen höheren Schmelzpunkt (71,6° C.) auszeichnet und die entsteht, wenn das Stearin längere Zeit bis etwa 60° C. erhitzt wird. Diese Modifikation geht aber durch Erhitzung über 71,6° C. in die bei 55° C. schmelzende über.«

Die Annahme von Heintz, dafs die Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes bedingt sei durch die Bildung zweier Modifikationen, ist, so unwahrscheinlich sie an sich war, doch allgemein angenommen worden, nachdem weitere Angaben seinen Befund bestätigt hatten und auch beim Tripalmitin die gleiche Erscheinung beobachtet worden war.

Aber welche Modifikationen des Tristearins und Tripalmitins sollten denn überhaupt auftreten? Die genannten Triglyceride sind ja normale Ester einer Fettsäure, die immer wieder erhalten werden kann, wenn man die Ester zerlegt. Deshalb hat Hansen die Vermutung ausgesprochen, dafs die als reine Triglyceride

angesprochenen Tripalmitine und Tristearine vermutlich keine solchen, sondern gemischte Triglyceride gewesen sind, die beim Erwärmen sich umsetzten in Mischungen einfacher Ester, die selbst bei verschiedenen Temperaturen schmelzen. Seine Beobachtung, dafs das aus natürlichem Fett isolierte Tripalmitin und Tristearin nur einen Schmelzpunkt besafs, schien diese Vermutung ebenso zu rechtfertigen wie der Umstand, dafs Berthelot für seine synthetisch gewonnenen festen Triglyceride auch nur einen Schmelzpunkt angegeben hat.

Heise schreibt, dafs das aus dem Mkanifett gewonnene Oleodistearin vorübergehend bei 28°, dauernd bei 38° schmolz, wenn der Körper, schon einmal verflüssigt, rasch abgekühlt und nun durch schnelles Erhitzen wieder zum Schmelzen gebracht wurde. Von Henriques und Kühne ist diese Angabe allerdings nicht bestätigt worden.

Masqueline hat festgestellt, dafs Tripalmitin, aus Pflanzenfett isoliert, die Schmelzpunkte 50,5° und 66,5° aufzuweisen hatte.

Die von mir dargestellten einfachen und gemischten Triglyceride zeigten ebenfalls unter Umständen einen doppelten Schmelzpunkt.

Darnach kann die Umlagerungshypothese Hansens nicht aufrecht erhalten werden. Es ist übrigens wahrscheinlich auch nicht der Wirklichkeit entsprechend, wenn Hansen seinen Triglyceriden nur einen Schmelzpunkt zuerkennt, denn eine kleine Probe des von ihm isolierten Tristearins zeigte bei einer Nachprüfung des Schmelzpunktes, die ich vornahm, ebenfalls ein doppeltes Schmelzen bei 50 und einigen Graden und bei 67°.

Nach alledem kann die Thatsache, dafs die Triglyceride bei zwei verschiedenen Temperaturen flüssig werden können, nicht in Abrede gestellt werden. Ob es sich aber dabei wirklich um ein zweifaches Schmelzen und einen doppelten Schmelzpunkt im Sinne einer zweimaligen Veränderung des Aggregatzustandes handelt, ist mir doch recht zweifelhaft geworden, als ich diese Erscheinung genauer verfolgte. Verwendet man nämlich zur Schmelzpunktbestimmung kristallinisches Tristearin, so findet man, dafs dasselbe nur bei einer Temperatur (71,5°) schmilzt, ebenso auch

das Tripalmitin und die gemischten Glyceride. Dasselbe Verhalten ist zu beobachten, wenn das Tristearin bereits einmal geschmolzen war, dann aber längere Zeit in der Kapillare aufbewahrt worden ist. Hingegen findet man, dafs das Tristearin bei 55° und 71° schmilzt, wenn es kurz vor der Probe in der Kapillare geschmolzen wurde oder in flüssigem Zustande in dieselbe gebracht und durch rasches Abkühlen erstarrt war. Weiter konnte ich konstatieren, dafs das erste Schmelzen (beim Tristearin 55°) nur dann ein vollständiges war, wenn die Kapillare sehr eng und die Tristearinprobe eine sehr kleine war. Wurde eine weite Kapillare mit viel Tristearin zur Bestimmung verwendet, so trat ein vollständiges klares Schmelzen gegen 55° überhaupt nicht ein, die Masse wurde nur weich und durchscheinend, dann wieder fest und schmolz erst bei 71.5° zu einer klaren Flüssigkeit.

Dieses verschiedene Verhalten des kristallinischen und einmal geschmolzenen Tristearins läfst nur die eine Erklärung zu, dafs der erste Schmelzpunkt (55°) darauf beruht, dafs der geschmolzene und rasch erstarrte Körper noch nicht in den kristallinischen Zustand übergegangen ist, sich vielmehr so verhält, wie unter 0° abgekühltes, flüssig gebliebenes Wasser oder eine übersättigte Glaubersalzlösung. Er ist unter den Erstarrungspunkt abgekühlt.

Wird er erschüttert oder durch Wärmezufuhr bewegt, so erstarrt er wieder in seinem ursprünglichen Zustand und die dabei freigewordene Wärme reicht bei kleinen Mengen aus, diese vollständig zum Schmelzen zu bringen. Bei grofsen Mengen ist die Erwärmung hierzu nicht genügend, da durch die umgebende Wassermasse noch Wärme entzogen wird.

Wenn diese Erklärung richtig ist, mufs in dem Augenblick des ersten Schmelzens (bei 55°) Wärme frei werden. Das ist in der That der Fall, wie folgender Versuch mir zeigte:

Etwa 5 g Tristearin wurden im Reagensglas geschmolzen, in die flüssige Masse wurde ein Thermometer eingesetzt und darauf das Fett durch Abkühlen wieder zum Erstarren gebracht. Das Reagensglas brachte ich in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, in welches ebenfalls ein Thermometer eintauchte. Nun

wurde das Wasser langsam erwärmt. Als das Thermometer im Reagensglas 55° zeigte, entfernte ich die Flamme. Das Tristearin erweichte und seine Temperatur stieg plötzlich bis auf 68°, während die Temperatur des Wassers gleichzeitig nur 62° bis 63° betrug. Das Fett erstarrte aber alsbald wieder, was daran zu erkennen war, dafs das in demselben steckende Thermometer sich nicht mehr bewegen liefs, und schmolz schliefslich vollständig gegen 71°.

Ebenso zeigten auch Tripalmitin und die gemischten Glyceride unter den angegebenen Bedingungen einen doppelten Schmelzpunkt. Sie schmolzen bei folgenden Temperaturen:

Tripalmitin bei 50° und 65°,
Stearodipalmitin bei 52° und 60°,
Palmitodistearin bei 54° und 63°.

Darnach existieren bei diesen Triglyceriden weder zwei Modifikationen noch zwei Schmelzpunkte, und die Erscheinung des sog. doppelten Schmelzpunktes ist nichts anderes als die Folge einer Unterkühlung der einmal geschmolzenen und nicht wieder kristallinisch erstarrten Substanz.

Nun vergleiche man noch die folgende Bemerkung Berthelots[1]) über die Schmelzpunktbestimmung von Fetten:

»Avant de déterminer le point de fusion, on a eu soin de maintenir pendant quelque temps la substance grasse en fusion, de la laisser refroidir à la température ordinaire et de l'abandonner à elle-même durant plusieurs heures. Ces précautions sont nécessaire pour l'amener à un état moléculaire toujours identique à lui-même et comparable avec celui des autres corps gras neutres.«

1) Bd. 2 S. 72.

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Guth, Sohn des Rechtsanwalts Arnold Guth und dessen Ehefrau Emma, geb. Niemand, wurde geboren am 20. Juli 1874 zu Kappeln in Schleswig und empfing die lutherische Taufe. Den ersten Schulunterricht genofs ich in der Mittelschule zu Heide und besuchte dann das Realprogymnasium zu Marne in Holstein, welches ich mit der Reife für Obersekunda verliefs. Ich wandte mich nunmehr der Pharmacie zu und absolvierte in den Jahren 1892—1898 die vorgeschriebene Lehr- und Konditionszeit. Im Frühling 1898 bezog ich die Universität Heidelberg, wo ich im Herbst 1899 die pharmaceutische Staatsprüfung bestand. Seitdem widmete ich mich weiteren naturwissenschaftlichen Studien, zunächst auch ein Semester in Heidelberg und dann in Rostock.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Pfeiffer in Rostock, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die freundliche Unterstützung verbindlichst zu danken.